

特許公報

昭53-43539

⑤Int.C1²
 C 08 L 9/06
 C 08 L 25/06
 C 08 L 9/00
 C 08 L 53/00

識別記号 ⑥日本分類
 25(1)C 112
 25(1)C 318

庁内整理番号 ⑦公告 昭和53年(1978) 11月21日

発明の数 1

(全 11 頁)

1

2

⑧ミクロ相分離組織を有する高分子成形物の製造方法

審 判 昭48-77

⑨特 願 昭44-70851

⑩出 願 昭44(1969)9月7日

特許法第30条第1項適用 第18回高分子学会年次大会講演要旨集 17C18(第168頁)

⑪發明者 河合弘迪

京都市左京区松ヶ崎西桜木町55
 同 宗円寿一
 京都市北区鷹峯南鷹峯町22の15
 同 井上隆
 岡山市倉田268
 同 木村隆一
 京都市北区大宮上岸町32
 ⑫出願人 財団法人生産開発科学研究所
 京都市左京区下鴨森本町15

図面の簡単な説明

第1図はミクロ相分離組織を有する高分子成形物の顕微鏡写真であり、A～Eは本発明方法により製造されるものの一例であり、Fは比較例である。第2図は本発明方法の実施例1に依り製造されたミクロ相分離組織を有する高分子成形物の引張破壊強度の変化を示す関係図、第3図は本発明方法の実施例1に依り製造されたミクロ相分離組織を有する高分子成形物の光の透過度の変化を示す関係図である。第4図乃至第10図はそれぞれミクロ相分離組織を有する高分子成形物の顕微鏡写真であり、第4図中のA～Dは本発明方法により製造されるものの一例であり、Eは比較例である。また第5図及び第6図中A，Bはそれぞれ本発明方法に依り製造されるものの一例である。第7図中のA～Dも本発明方法に依り製造されるものの--例であつてEは比較例である。尚図中のA'はAの一部分を拡大したものであり、矢印は拡大

個所を示すものである。第8図中のAも本発明方法に依り製造されるものの一例であり、A'はAの一部分を拡大したものであり、矢印は拡大個所を示すものである。第9図及び第10図はそれぞれ本発明方法に依り製造されるものの一例である。発明の詳細な説明

本発明は、互に非相溶なポリスチレン成分とポリイソブレン成分とよりなるミクロ相分離組織を有する高分子成形物の製造方法に係り、(I)ポリイソブレン成分中にポリスチレンが球状に分散しているミクロ相分離組織、(II)ポリイソブレン成分中にポリスチレン成分が棒状に配列しているミクロ相分離組織、(III)ポリスチレン成分中にポリイソブレン成分が球状に分散しているミクロ相分離組織、(IV)ポリスチレン成分中にポリイソブレン成分が棒状に配列しているミクロ相分離組織、(V)ポリイソブレン成分とポリスチレン成分が板状の層を形成しているミクロ相分離組織の5種類のミクロ相分離組織を有する高分子成形物を得ることの出来る新規な方法を提供することを目的とするものである。

一般に、多成分高分子不均一混合系(機械混合物、プロック共重合物およびグラフト共重合物)は単独成分高分子物質あるいは均一混合物に比較して混合成分が混合物中に独立に存在し、相互にその欠点を補足し合い、特徴的な性質を示すので、工業的にも極めて有用であり、現在大量に製造されつつある。その代表的なものは、ゴム成分媒体中にプラスチック成分が分散する熱可塑性ゴムおよびプラスチック成分媒体中にゴム成分が分散する耐衝撃性プラスチック等であるが、これらの特性も媒体中のゴムあるいはプラスチックの分散状態すなわち分散粒子の形状、大きさおよびその分布、単位体積中の粒子数およびその分布、媒体と粒子界面の結合の強さによって大きく変化する。従来、この分散状態の調節は極めて困難でありしかも調節といつても単に経験的に行つているに

すぎないので、品質の低下の原因の要因となつていた。本発明方法はポリイソブレン(又はボリスチレン)成分中に任意の均等な大きさのボリスチレン(又はポリイソブレン)球状粒子を任意の密度で均一に分散する高分子成型物を製造することが出来るばかりでなく、ポリイソブレン(又はボリスチレン)成分中にボリスチレン(又はボリイソブレン)が棒状に配列するミクロ相分離組織を有する高分子成型物、あるいはポリイソブレンとボリスチレンが交互層状配列するミクロ相分離組織を有する高分子成型物の組織の寸法を任意に調節したものを製造することが出来るものである。

本発明者は、ミクロ相分離組織を有する高分子成型物について種々検討を行つた結果、非相溶異種成分鎖が化学的に結合しているプロックコポリマーは巨視的な相分離は起らず両成分界面に結合点が配位されるようなミクロ相分離を起すのみで平衡に達し、この平衡状態は混合の自由エネルギー($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$)を極小にする要因によつて決定され、逆にまたそれらの要因を変えることにより、そのミクロ相分離平衡状態を変えることができ、単なる機械的混合物では不可能な混合状態の設計固定が可能になることを知つた。

また、プロックコポリマーはそれ自身各種のミクロ相分離組織形成能を有し、それ自身でも極めて多方面に利用され得るものであるが、これをA、B両成分の機械混合物に混入すると、両成分の分散剤あるいは組織安定剤、さらに組織寸法調節剤として極めて重要な役割をする。この点が本発明方法の特徴とするところである。

本発明方法は上記の知見を基とするものであり、互いに非相溶なプラスチック成分であるスチレンとゴム成分であるイソブレンとより成る組成比の異なるプロック共重合物をミクロ相分離組織形成剤として、ボリスチレンホモポリマー又はノルボリイソブレンホモポリマーに混合して混合物のミクロ相分離平衡状態を変えることにより、前述(I)～(V)のミクロ相分離組織を有する高分子成型物を製造するものである。

次に本発明方法の具体的構成について述べる。
本発明方法に於て、プラスチック成分とはボリスチレンを指すものであり、ゴム成分とはイソブレンゴムを指すものである。

また共重合物については、上記の二成分より構

成されるA-B型プロックコポリマー、A-B-A型プロックコポリマー、A-B-A-B型プロックコポリマーが用いられる。

次に、混合方法については溶液混合と熔融混合が挙げられ、前者の場合には両成分に共通の溶剤が選択されるべきことは当然である。また後者の場合には両成分の流動温度附近あるいはそれ以上の温度において混合成形することができる。

次に本発明方法の実施の諸態様を挙げて説明する。

(1) イソブレン(又はスチレン)成分媒体中にスチレン(又はイソブレン)成分が球状に分散するようなミクロ相分離組織を有するプロックコポリマーに、プロックコポリマーのスチレン(又はイソブレン)成分子鎖長より短い鎖長のボリスチレン(又はボリイソブレン)ホモポリマーを混合すると、ボリスチレン(又はボリイソブレン)成分球状粒子の球径は増大する。この現象を利用するとたとえば

(a) 種々の球状粒子径をもつプロックコポリマーを製造する代りに1種のプロックコポリマーを製造しておいてホモポリマーを必要量混合することにより粒子径を任意に調節し目的を達することができる。

(b) 製品の品質管理の一方法として粒径の調節を行うことが出来る。

(c) プロックコポリマーの製造原価は比較的高いので少量のプロックコポリマーを使用して同等の品質の製品を製造することが出来る。等製造コストの低下、品質向上のために極めて有意義である。

(2) イソブレン(又はスチレン)成分媒体中にスチレン(又はイソブレン)成分が球状に分散するようなミクロ相分離組織を有するプロックコポリマーにボリイソブレン(又はボリスチレン)ホモポリマーを混合するとボリスチレン成分球の粒径を変えることなくボリスチレン成分球の単位体積中の数を減少させることができる。換言すればボリスチレン成分球の粒子間距離を増大させることが出来る。この現象を利用するとたとえば

(a) 一種類のプロックコポリマーを製造しておいてホモポリマーを必要量混合することにより単位体積中の粒子数を任意に調節できるの

で種々のブロックコポリマーを製造する必要がない。

- (b) 製品の品質管理の一方法として単位体積中の粒子数を調節することが出来る。
- (c) ブロックコポリマーの製造原価は比較的高いので少量のブロックコポリマーを使用して同等の品質の製品を製造することが出来る。等、製造コストの低下、品質の向上のために極めて有意義である。
- (3) (1)および(2)を同時にを行い、(1)、(2)の利点を合せもつことが出来る。

- (4) (1)、(2)および(3)は一方が球状粒子の場合であるか、棒状、層状の場合にも同様である。

- (5) (3)はブロックコポリマー中にホモポリマーを混合する方法であるが、逆に異種ホモポリマー中に少量のブロックコポリマーを混合することによつて混合成形物の安定性、均一性をよくし品質の向上に資することが出来る。

本発明方法は上述の諸態様に示した如く、(I)ボリイソブレン成分中にボリスチレン成分が球状に分散している所望寸法のミクロ相分離組織、(II)ボリイソブレン成分中にボリスチレン成分が棒状に配列している所望寸法のミクロ相分離組織、(III)ボリスチレン成分中にボリイソブレン成分が球状に分散している所望寸法のミクロ相分離組織、(IV)ボリスチレン成分中にボリイソブレン成分が棒状に配列している所望寸法のミクロ相分離組織、(V)ボリイソブレン成分とボリスチレン成分が板状の層を形成している所望寸法のミクロ相分離組織のいづれかを有する高分子成形物を得ることが出来、例えば優れた耐衝撃性樹脂、熱可塑性高弹性体、高誘電物質半導体等を製造することが出来るのである。更に本発明方法に依れば種々な色調を持つ高分子成形物を製造することも出来る。

次に本発明方法の構成、効果を実施例に依り説明すれば次の通りである。

実施例 1

スチレン成分 73%、イソブレン成分 27% の A-B 型ブロックコポリマー（分子量 = 104 × 10⁴）とボリスチレン（分子量 = 143 × 10⁴）73%、ボリイソブレン（分子量 39.8 × 10⁴）27% の混合物とをそれぞれ 75：25、50：50、25：75、10：90 よび 5：95 の重量比でトルエン中で攪拌混合し、

それぞれ 5% 濃度としたトルエン溶液をガラス板上に流下し、室温にて乾燥、成膜し、5種類の混合成形物を得た。

次に、上記の各混合成形物を、オスミウム酸水溶液中に一昼夜浸漬し、イソブレン成分を固定したものを厚さ約 500 Å の超薄切片とし、これを電子顕微鏡で観察したところ、次に述べる如く上記の各混合成形物はスチレン相にイソブレン相が球状に分散したものであり、且つ混合比の相違により、イソブレン相の粒径及び粒子間隔が異つているものであることを確認した。

即ち、第 1 図 A～E は上記混合成形物の電子顕微鏡写真 (X 10000 倍) で、写真中球状の部分がイソブレン成分相であつて上記ブロックコポリマーが 75% の場合が A であり、同じく 50% の場合が B、25% の場合が C、10% の場合が D、5% の場合が E である。

A～E に示される如く、ブロックコポリマーの混合比が減少するに従い換言すれば混合物の混合比が増加するに従い、スチレン相に分散しているイソブレン相の粒径が大きくなり、また粒子間隔が広がることが観測される。

尚、図中 F は上記各混合物の場合と同様にして撮影した上記ブロックコポリマーの成膜物の電子顕微鏡写真 (X 22000 倍) である。

次に上記 5 種類の混合成形物の引張破壊強度を測定した結果は第 2 図に示す通りであり、ブロックコポリマーと混合物との混合比の差異により、強度が変化することを確認した。図中の A～E の各点は上述の第 1 図 A～E に該当するものであり、F の点は第 1 図の F に該当するものである。

尚、第 2 図より明らかな如く引張破壊強度のもつとも高いのは B 点即ちブロックコポリマーと混合物の混合比が 50：50 の場合である。

更に、上記 5 種類の混合成形物の光の透過度 ($I / I_0 \times 100$) について測定した結果は第 3 図に示す通りであり、ブロックコポリマーと混合物との混合比の差異により透過度が変化し、混合物が多くなると透明度が減少し白濁することを確認した。尚、図中の A～E の各点及び F 点は第 1 図の A～E 及び F に該当するものである。

実施例 2

スチレン成分 43% イソブレン成分 57% の A-B 型ブロックコポリマー（分子量 = 53.8 ×

10^4)とポリスチレン(分子量=18.0× 10^4)43%、ポリイソブレン(分子量=39.8× 10^4)57%の混合物とをそれぞれ75:25、50:50、25:75および10:90の重量比で、実施例1と全く同様な条件で成膜し4種類の混合成形物を得た。

次に上記の各混合成形物を、実施例1と全く同様の操作によつて電子顕微鏡で観察したところ、次に述べる如く、上記の各混合成形物はスチレン相とイソブレン相が板状の交互層を形成したものか又は交互層状が不整となつたものであり、且つ混合比の相違により交互層の形態が異つているものであることを確認した。

即ち、第4図A～Dは上記混合成形物の電子顕微鏡写真(X14000倍)で、写真中黒い層の部分がイソブレン成分相であつて、上記プロックコポリマーが75%の場合がAであり、同じく50%の場合がB、25%の場合がC、10%の場合がDである。A～Dに示される如く、プロックコポリマーの混合比が減少するに従い、スチレン相の大きさ、形が不整となることが観測される。

尚、図中Eは上記各混合物の場合と同様にして撮影した上記プロックコポリマーの成膜物の電子顕微鏡写真(X22000倍)であるが、これと上記Aを比較すると明らかな如く、プロックコポリマーが75%の場合には、100%プロックコポリマーの交互層状相分離組織形態を維持した状態で両層状分離相の厚さをそれぞれ増大することが観測される。

また、上記各混合物の色調については、Aは透過光では青紫、反射光では橙黄であり、Bは透過光ではうすい青、反射光では赤黄を呈し、C、Dは不透明で白濁であつた。尚、Eは透過光では黄、反射光ではバイオレットである。

実施例 3

実施例2で用いたスチレン成分43%イソブレン成分57%のA-B型プロックコポリマー(分子量=53.8× 10^4)と、実施例2で用いたポリスチレン(分子量=18.0× 10^4)とをそれぞれ70:30、35:65の重量比で、実施例1と全く同様の条件で成膜し、2種類の混合成形物を得た。

次に上記の各混合成形物を実施例1と全く同様の操作によつて電子顕微鏡で観察したところ、次

に述べる如く上記の各混合成形物は、プロックコポリマーの交互層状分離組織形態が変化したものであり、且つスチレン相の厚さが増大し、イソブレン相間の間隔が広がつているものであることを確認した。

即ち第5図A、Bは上記混合成形物の電子顕微鏡写真(X15000倍)で、写真中の黒い部分がイソブレン成分相であつて、上記プロックコポリマーが70%の場合がAであり、同じく35%の場合がBである。

このA、Bを上記プロックコポリマーの成膜物の電子顕微鏡写真である第4図Eと比較すれば明らかに交互層状分離組織形態の変化、スチレン相の厚さの増大、イソブレン相間の間隔の拡大が観測される。

また上記混合成形物の色調はAは透過光では橙、反射光では緑であり、Bは透過光では茶、反射光で紫青であつた。

実施例 4

実施例2で用いたスチレン成分43%イソブレン成分57%のA-B型プロックコポリマー(分子量=53.8× 10^4)と、実施例2で用いたポリイソブレン(分子量=39.8× 10^4)とを、それぞれ71:29、35:65の重量比で、実施例1と全く同様の条件で成膜し、2種類の混合成形物を得た。

次に上記の各混合成形物を実施例1と全く同様の操作によつて電子顕微鏡で観察したところ、次に述べる如く上記の各混合成形物はスチレン成分棒状相分離組織及びスチレン成分球状相分離組織のものであることを確認した。

即ち、第6図A、Bは上記混合成形物の電子顕微鏡写真(X15000倍)で写真中の黒い部分がイソブレン相であつて、上記プロックコポリマーが70%の場合がAであり、同じく35%の場合がBである。A、Bに示される如くポリイソブレンの混合比の増加とともに、もとの交互層状相分離組織(第4図E)からスチレン成分棒状相分離組織に更にスチレン成分球状相分離組織に変化していることが観測される。

実施例 5

スチレン成分18.5%イソブレン成分81.5%のA-B型プロックコポリマー(分子量=27.8× 10^4)とポリスチレン(分子量=18.0×

10^4)とを、それぞれ90:10、80:20、70:30および60:40の重量比で、実施例1と全く同様の条件で成膜し、4種類の混合成形物を得た。

次に上記の各混合成形物を実施例1と全く同様の操作によつて光学顕微鏡及び電子顕微鏡で観察したところ、次に述べる如く上記の各混合成形物は、ポリスチレンがプロックコポリマーと巨視的な相分離を起し分散相を形成しているものであり、またそれら混合物の連続相においては100%プロックコポリマーの組織即ちスチレン成分球状分離相がイソブレン成分連続媒体中に分散した組織が乱されておらずそのままの形態を維持しているものであることを確認した。

即ち、第7図A～Dは上記混合成形物の光学顕微鏡写真(X500倍)であつて、上記プロックコポリマーが90%の場合がAであり、同じく80%の場合がB、70%の場合がC、60%の場合がDである。またAはAの部分拡大電子顕微鏡写真(X28000倍)である。尚、同図中Eは上記各混合物の場合と同様にして撮影した上記プロックコポリマーの成膜物の電子顕微鏡写真(X28000倍)である。

A～Dに示される如く、ポリスチレンがプロックコポリマーと相分離を起し分散相を形成していることが観測され、またA'を比較すれば明らかな様に混合物の連続相においてはプロックコポリマーの組織形態をそのまま維持していることが観測される。

実施例 6

実施例5で用いたスチレン成分18.5%イソブレン成分81.5%のA-B型プロックコポリマー(分子量=27.8×10⁴)とポリスチレン(分子量=60.1×10⁴)とを80:20の重量比で、実施例1と全く同様の条件で成膜し混合成形物を得た。

この混合成形物は実施例6の場合と全く同様のものであつた。

即ち、第8図A及びA'は実施例1と全く同様の操作によつて撮影した上記混合成形物の光学顕微鏡写真(X500倍)及び部分拡大電子顕微鏡写真(X28000倍)であり、これ等の写真と第7図のA～Eを比較すれば明らかな如く、この混合成形物の相分離組織が実施例5の場合と同様で

あることが観測される。尚、第8図A'に於てはボリスチレン分散相とプロックコポリマーが形成している連続相との境界が明確に観測された。

実施例 7

実施例5で用いたスチレン成分18.5%イソブレン成分81.5%のA-B型プロックコポリマー(分子量=27.8×10⁴)とボリスチレン(分子量=33.4×10⁴)とを80:20の重量比で、実施例1と全く同様の条件で成膜し混合成形物を得た。

次に上記の混合成形物を実施例1と全く同様の操作によつて電子顕微鏡で観察したところ、次に述べる如く、この混合成形物はポリスチレンが上記プロックコポリマーのスチレン成分球状分離相中へ溶け込み、その大きさを著しく増大させているものであることを確認した。

即ち第9図は上記混合成形物の電子顕微鏡写真(X28000倍)であり、これと第7図中のEとを比較すれば明らかに如く、スチレン成分球状分離相(写真の白い部分)を増大させているのが観測される。

実施例 8

実施例5で用いたスチレン成分18.5%イソブレン成分81.5%のA-B型プロックコポリマー(分子量=27.8×10⁴)とポリイソブレン(分子量=39.8×10⁴)とを70:30の重量比で実施例1と全く同様の条件で成膜し、混合成形物を得た。

次に上記の混合成形物を実施例1と全く同様の操作によつて電子顕微鏡で観察したところ、次に述べる如くこの混合成形物はポリイソブレンが上記プロックコポリマーのイソブレン成分連続媒体中に溶け込み、スチレン球状分離相間の間隔を広げているものであることを確認した。

即ち第10図は上記混合成形物の電子顕微鏡写真(X28000倍)であり、これと第7図中のEとを比較すれば明らかに如く、スチレン球状分離相間の間隔を広げているのが観測される。

⑦特許請求の範囲

1 互いに非相溶なスチレン成分とイソブレン成分とより成り組成比が異なるプロック共重合物を、ミクロ相分離組織形成剤として、ポリスチレンホモポリマー又は/及びポリイソブレンホモポリマーに混合して、

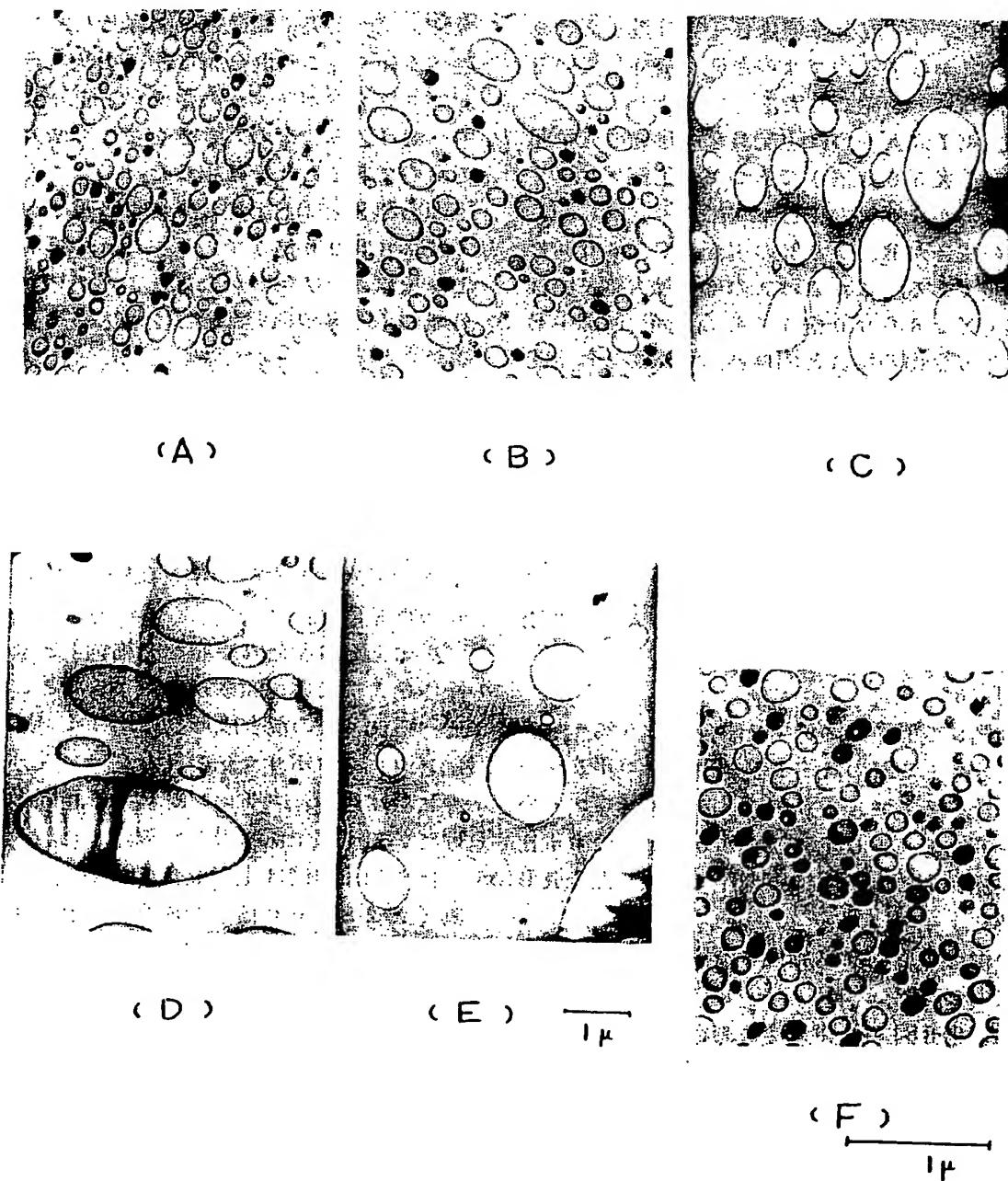
11

(I) ポリイソブレン成分中にポリスチレン成分が球状に分散しているミクロ相分離組織
 (II) ポリイソブレン成分中にポリスチレン成分が棒状に配列しているミクロ相分離組織
 (III) ポリスチレン成分中にポリイソブレン成分が球状に分散しているミクロ相分離組織
 (IV) ポリスチレン成分中にポリイソブレン成分が

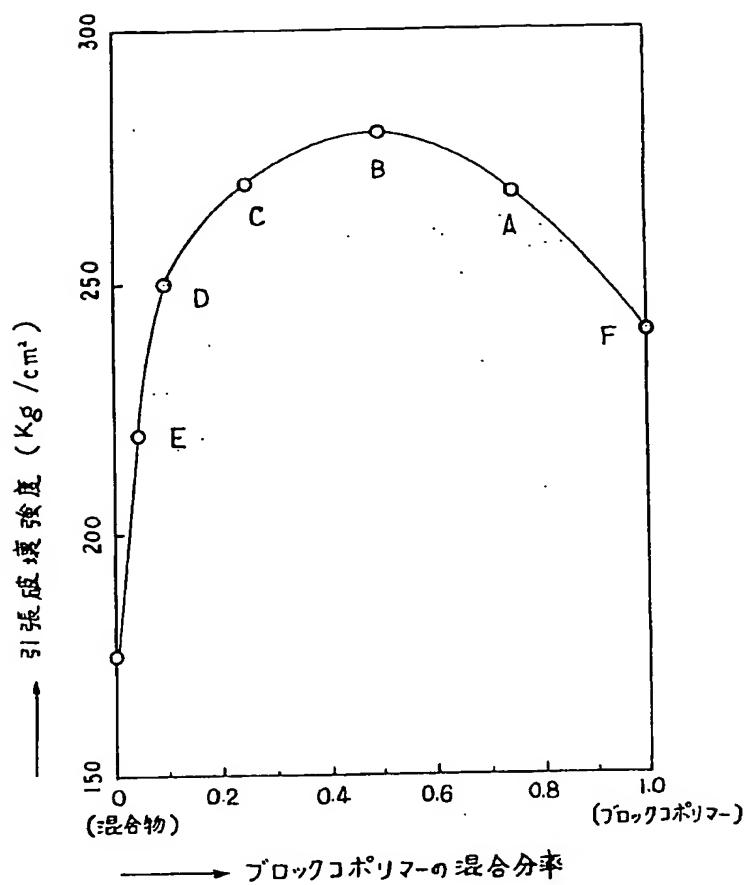
12

棒状に配列しているミクロ相分離組織
 (V) ポリイソブレン成分とポリスチレン成分が板状の層を形成しているミクロ相分離組織の5種類の内のいずれかのミクロ相分離組織を有する高分子成形物を得ることを特徴とする高分子成形物の製造方法。

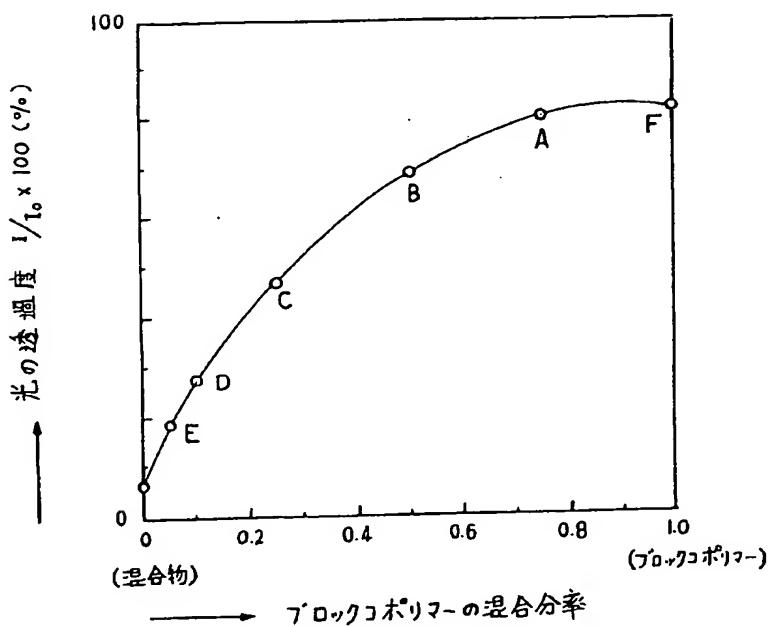
第1図



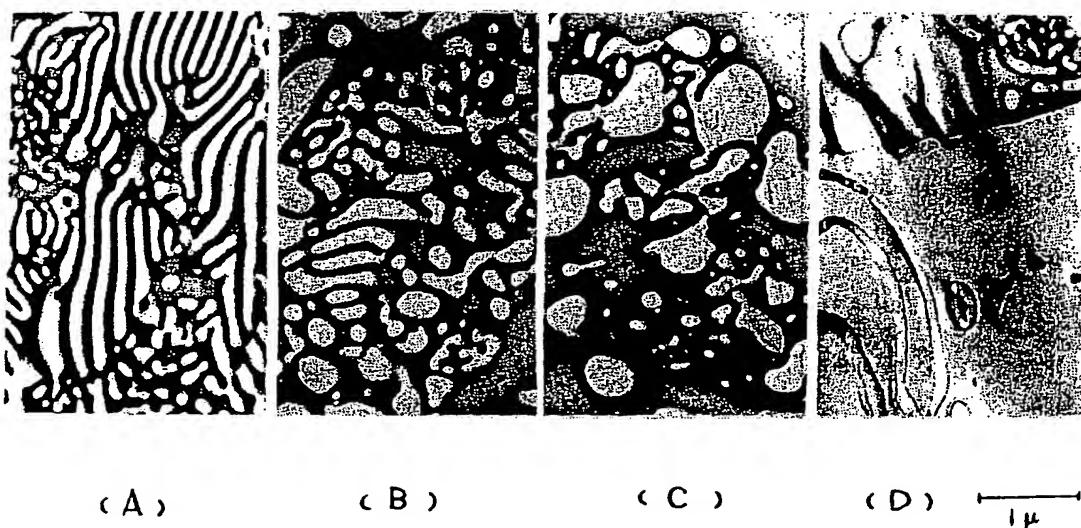
第2図



第3図



第4図



(A)

(B)

(C)

(D) 1μ 

(E)

 1μ

第5図



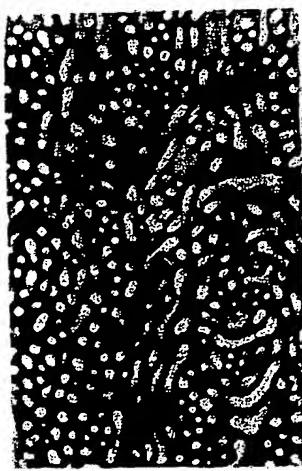
(A)



(B)

— 1 μ —

第6図



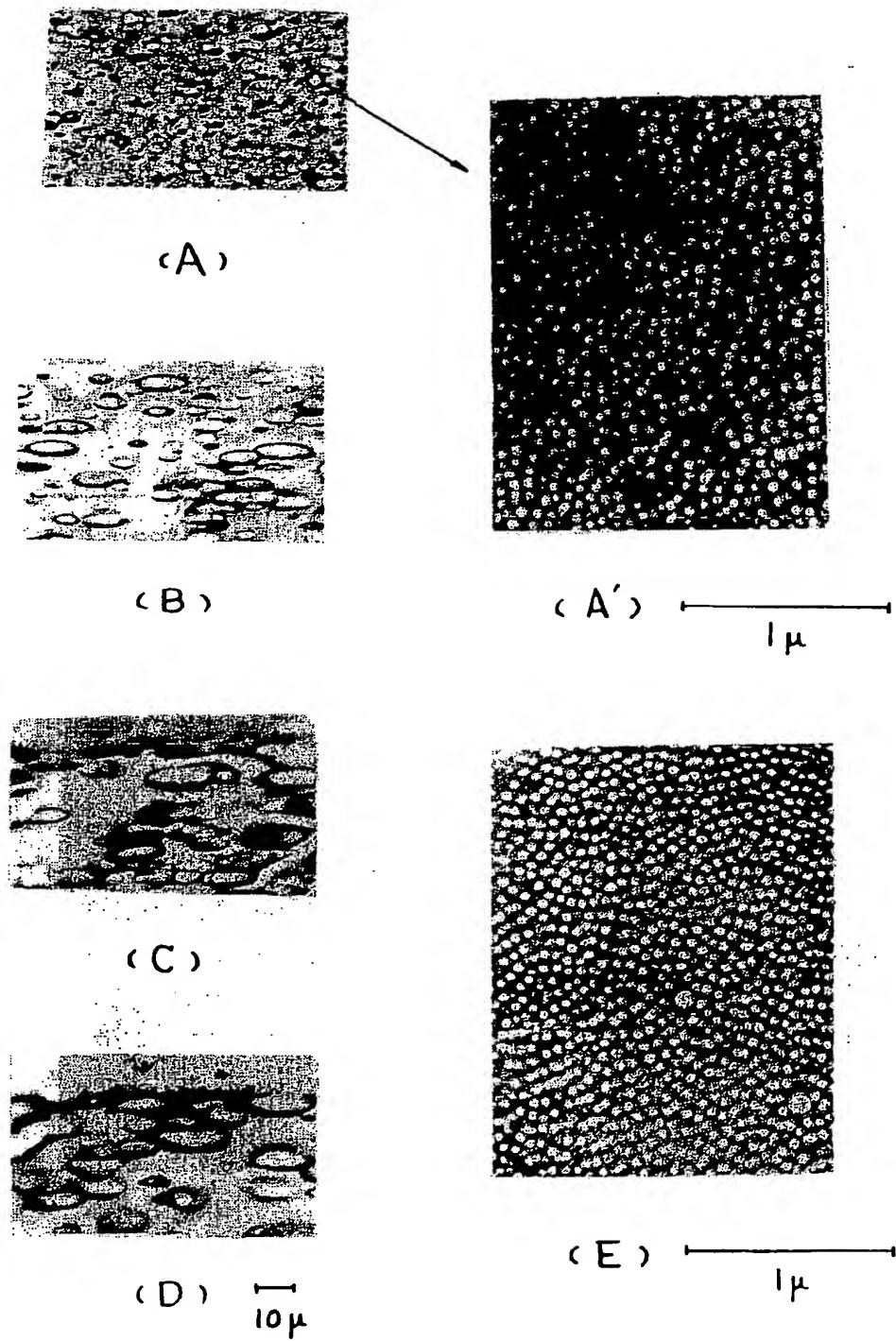
(A)



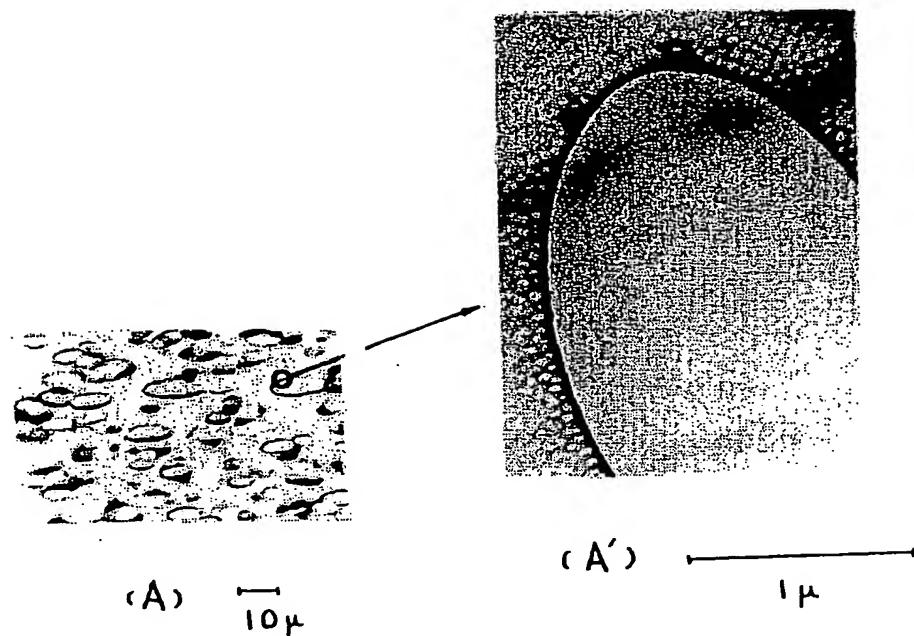
(B)

— 1 μ —

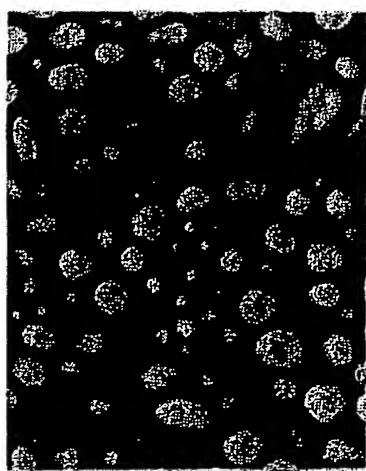
第7図



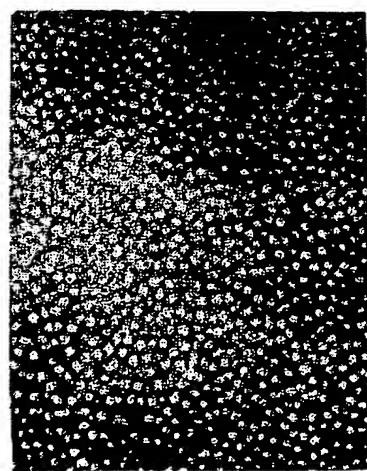
第8図



第9図



第10図



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.